

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

DE 3243870 A1

(51) Int. Cl. 3:

B41M5/12

DE 3243870 A1

(21) Unionspriorität: (22) (23) (31)

30.11.81 JP P193104-81

(21) Anmelder:

Kanzaki Paper Manufacturing Co., Ltd., Tokyo, JP

(24) Vertreter:

Schmied-Kowarzik, V., Dr., 8000 München; Dannenberg, G.,
Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt; Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr.,
8000 München; Gudel, D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing.,
6000 Frankfurt; Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
8000 München

(22) Erfinder:

Okamoto, Shigeo, Suita, Osaka, JP; Shiozaki, Tomoharu,
Amagasaki, Hyogo, JP

Behördeneigentum

(54) Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial vom "self-contained"-Typ, erhältlich durch Beschichten eines Schichtträgers mit einem Gemisch aus einem Farbakzeptor und Mikrokapseln, die einen Farbbildner enthalten, in Form einer einzigen Schicht und Trocknen der erhaltenen Beschichtung, wobei das Gemisch 40 bis 200 Gewichtsteile eines Zellstoffpulvers mit einem Gewichtsmittel der Faserlänge von 20 bis 80 µm pro 100 Gewichtsteile der Mikrokapseln, berechnet als Feststoffe, enthält. Das Aufzeichnungsmaterial hat gut ausgeogene, verbesserte Eigenschaften hinsichtlich der Farbbildungsfähigkeit, Bedruckbarkeit und Verhinderung der Farbverschmierung. (32 43 870)

DE 3243870 A1

ORIGINAL INSPECTED

BUNDESDRUCKEREI BERLIN 04.83 308 023/602

12/60

20.11.82

3243870

5

Patentansprüche

1. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial, erhältlich durch Beschichten eines Schichtträgers mit einem Gemisch aus einem Farbacceptor und Mikrokapseln, die einen Farbbildner enthalten, in Form einer einzigen Schicht und Trocknen der erhaltenen Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch 40 bis 200 Gewichtsteile eines Zellstoffpulvers mit einem Gewichtsmittel der Faserlänge (TAPPI-Standard T232, SU-68) von 20 bis 80 µm pro 100 Gewichtsteile der Mikrokapseln, berechnet als Feststoffe, enthält.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Zellstoffpulvers 50 bis 100 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Mikrokapseln, berechnet als Feststoffe, beträgt.

25

30

35

2

10
11
12

3243870

PATENTANWÄLTE

DR. V. SCHMIED-KOWARZIK · DR. P. WEINHOLD · DR. P. BARZ · MÜNCHEN

DIPLO-ING. G. DANNENBERG · DR. D. GUDEL · DIPLO-ING. S. SCHUBERT · FRANKFURT

ZUGELASSENE VERTRETER BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

SIEGFRIEDSTRASSE 8
8000 MÜNCHEN 40

TELEFON: 089 335024 + 335025
TELEGRAMME: WIRPATENTE
TELEX: 5215679

Case: KPD-214-IT

KANZAKI PAPER MANUFACTURING CO., LTD.
9-8, Ginza 4-chome, Chuo-ku,
Tokyo-to / Japan

Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial

20.11.03

3243870

- 2 -
3

5 Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial vom "self-contained"-Typ, das mit einer Mischung aus einem verkapselten Farbbildner und einem Farbacceptor in Form einer einzigen Schicht beschichtet ist, trotz seiner hohen Farbbildungsfähigkeit weniger zu Farbverschmierungen aufgrund Kontakt oder Reibung neigt und verbesserte Bedruckbarkeit aufweist.

15 Druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien vom "self-contained"-Typ sind eine Art von druckempfindlichen Durchschreibepapieren, die die Farbbildungsreaktion zwischen einem chromogenen Elektronendonor (im folgenden: Farbbildner) und einem Elektronenacceptor (im folgenden: Farbacceptor) nutzen. Das Aufzeichnungsmaterial wird dadurch hergestellt, daß man einen Schichtträger mit einer Schicht von Mikrokapseln, die Öltröpfchen mit einem darin gelösten oder dispergierten Farbbildner umschließen, und mit einer weiteren Schicht eines Farbacceptors beschichtet, wobei gewöhnlich die Farbacceptorschicht über der Mikrokapselschicht aufgebracht wird, oder indem man einen Schichtträger mit einer Mischung aus derartigen Mikrokapseln und einem Farbacceptor in Form einer einzigen Schicht beschichtet.

30 Wie gewöhnliche druckempfindliche Durchschreibepapiere haben derartige druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien vom "self-contained"-Typ den Nachteil, daß die Mikrokapseln bei Kontakt, Reibung oder ähnlicher äußerer Druckeinwirkung platzen und Farbverschmierungen ergeben. Um diesen Mangel herkömmlicher Durchschreibepapiere zu beheben, wird ein Spreizmaterial, z.B. Zellstoff, Stärke oder Polyolefine, in Form von Teilchen, die größer sind als die Mikro-

35

- 8 -
4

5 kapseln, in der Mikrokapselschicht dispergiert. Die Vor-
sprünge des Spreizmaterials halten Kontakt und Reibung
stand und verringern den Bruch der Kapseln. Bei Stärke- und
Polyolefinteilchen besteht jedoch das Problem, daß die
verwendete Menge in enger Beziehung zur Farbbildungsfähig-
keit steht, d.h. bei Verwendung größerer Mengen wird die
Farbbildungsfähigkeit des Materials beeinträchtigt. Da bei
Zellstoffpulvern eine geringere Beziehung zwischen der Men-
ge und der Farbbildungsfähigkeit als bei Stärke- und Poly-
olefinteilchen besteht, werden Zellstoffpulver seit langem
15 als Spreizmaterialien eingesetzt. Die Menge beträgt ge-
wöhnlich etwa 20 bis 30 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile
der Mikrokapseln. Bei Verwendung größerer Mengen beeinträch-
tigt das Zellstoffpulver die Fließfähigkeit der Beschich-
tungsmasse, so daß sie schlechter auf den Schichtträger
20 aufbringbar ist, und ergibt auch rauhere Überzüge, die
weniger gut beschriftbar und kopierfähig sind.

Obwohl bei druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien vom
"self-contained"-Typ in ähnlicher Weise die Notwendigkeit
25 besteht, Farbverschmierungen aufgrund Kontakt oder Reibung
zu vermeiden, neigen diese Aufzeichnungsmaterialien auf-
grund ihres Aufbaues eher zu Farbverschmierungen als ge-
wöhnliche druckempfindliche Durchschreibepapiere. Dabei
treten diese Farbverschmierungen bei einschichtigen "self-
30 contained"-Aufzeichnungsmaterialien eher auf als bei mehr-
schichtigen.

Einschichtige druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien
vom "self-contained"-Typ haben jedoch auch Vorteile. Sie
erfordern nur eine Beschichtungsstufe und sind weniger
35 kostspielig in der Herstellung. Da die Mikrokapseln und der
Farbacceptor innig vermischt sind, ergeben sie selbst bei

28.11.83

3243870

5

5 niedrigem Druck zufriedenstellende Aufzeichnungen und zeigen somit hohe Farbbildungsfähigkeit. Ideal wäre daher ein einschichtiges Aufzeichnungsmaterial, das weniger zu Farbverschmierungen neigt. Die derzeit im Handel befindlichen Aufzeichnungsmaterialien sind jedoch überwiegend mehrschichtige Materialien, während einschichtige Materialien nur in geringer Menge eingesetzt werden. Die im Handel befindlichen Aufzeichnungsmaterialien des letztgenannten Typs sind hinsichtlich der Aufzeichnungsfähigkeit beschränkt, um auf diese Weise die Gefahr von Farbverschmierungen zu verringern. Sie bedürfen daher noch wesentlicher Verbesserungen hinsichtlich der Qualität und des Handelswertes.

20 Ziel der Erfindung ist es, ein einschichtiges druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial vom "self-contained"-Typ bereitzustellen, das weniger zu Farbverschmierungen neigt und dennoch ausgezeichnete Beschriftbarkeit und Bedruckbarkeit besitzt. Das Material soll ferner unter Verwendung einer Beschichtungsmasse von guter Fließbarkeit und Auftragbarkeit auf Schichtträger herstellbar sein.

25 Gegenstand der Erfindung ist ein druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial vom "self-contained"-Typ, das herstellbar ist durch Beschichten eines Schichtträgers mit einem Gemisch aus einem Farbacceptor und Mikrokapseln, die einen Farbbildner enthalten, in Form einer einzigen Schicht und Trocknen des erhaltenen Überzuges, wobei das Gemisch 40 bis 200 Gewichtsteile eines Zellstoffpulvers mit einem Gewichtsmittel der Faserlänge (TAPPI-Standard T232, SU-68) von 20 bis 80 µm pro 100 Gewichtsteile der Mikrokapseln, berechnet als Feststoffe, enthält.

- 5 -
6

5 Unter "Zellstoff" werden erfindungsgemäß die üblichen Halbstoffe bzw. Papierfaserstoffe (engl. pulp) verstanden.

Das erfindungsgemäße Zellstoffpulver muß ein Gewichtsmittel der Faserlänge von 20 bis 80 µm aufweisen, da bei einem Wert von mehr als 80 µm der Überzug rauh und schlecht bedruckbar wird, während bei einem Wert von weniger als 20 µm der Überzug immer noch zu Farbverschmierungen neigt. Üblichen druckempfindlichen Durchschreibepapieren wurde ebenfalls Zellstoffpulver hauptsächlich deshalb zugesetzt, um Farbverschmierungen zu verhindern. Um einen möglichst großen Spreizeeffekt zu erzielen, betrug das Gewichtsmittel der Faserlänge im allgemeinen etwa 85 bis 100 µm. Dies beruht darauf, daß der Bedruckbarkeit üblicher druckempfindlicher Durchschreibepapiere kein großes Augenmerk geschenkt wurde und auch nicht geschenkt werden mußte, da die mit Mikrokapseln beschichtete Oberfläche nicht bedruckt wurde. Andererseits wird bei druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien vom "self-contained"-Typ die Aufzeichnungsschicht (Überzugsschicht) im allgemeinen etwas bedruckt, so daß bei einer zu großen Faserlänge des Zellstoffpulvers die Schicht rauh und damit schlecht bedruckbar wird, wodurch die Qualität des Aufzeichnungsmaterials beeinträchtigt wird.

30 Erfindungsgemäß wird das Zellstoffpulver mit einem Gewichtsmittel der Faserlänge von 20 bis 80 µm in einer Menge von 40 bis 200 Gewichtsteilen, vorzugsweise 50 bis 100 Gewichtsteilen, pro 100 Gewichtsteile der Mikrokapseln verwendet. Dieses Merkmal steht in engem Zusammenhang mit der Tatsache, daß die Aufzeichnungsschicht einschichtig ist.

- 6 -
7

5 Einschichtige druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien vom "self-contained"-Typ enthalten Mikrokapseln und einen Farbacceptor in inniger Mischung miteinander und besitzen dementsprechend hohe Aufzeichnungsfähigkeit, jedoch auch hohe Neigung zu Farbverschmierungen aufgrund Kontakt oder Reibung. Um Aufzeichnungsmaterialien dieses Typs zu erhalten, bei denen die Aufzeichnungsfähigkeit in gutem Gleichgewicht mit der Verhinderung von Farbverschmierungen steht, wurde erfindungsgemäß gefunden, daß es kritisch ist, das Zellstoffpulver in der genannten Menge zu verwenden. Da bei herkömmlichen druckempfindlichen Durchschreibepapieren, bei denen die Kopierfähigkeit und die Verhinderung von Farbverschmierungen in ausgewogenem Verhältnis stehen, etwa 20 bis 30 Gewichtsteile Zellstoffpulver pro 100 Gewichtsteile Mikrokapseln verwendet werden, ist die oben genannte Menge weit größer als die üblich verwendete Menge und auf jeden Fall größer als die Mengen, die im allgemeinen für Spreizmaterialien angewandt werden.

In diesem Sinne sind die erfindungsgemäße Faserlänge und Menge des Zellstoffs wesentliche Voraussetzungen dafür, ein einschichtiges druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial vom "self-contained"-Typ von hoher Qualität zu erhalten.

Solange das verwendete Zellstoffpulver ein Gewichtsmittel der Faserlänge von 20 bis 80 µm hat, kann es von beliebiger Art sein und z.B. durch saure Hydrolyse, gefolgt von mechanischer Pulverisierung, oder durch bloße mechanische Pulverisierung eines Zellstoffs (Halbstoff, Papierfaserstoff) erhalten worden sein.

Als Farbbildner können erfindungsgemäß beliebige Farbstoffe verwendet werden. Geeignete Beispiele sind:

- 1 -
8

5 Triarylmethan-Farbstoffe, z.B. 3,3-Bis-(p-dimethylamino-phenyl)-6-dimethylaminophthalid (im folgenden: "Kristall-violettlacon"), 3,3-Bis-(p-di-methylaminophenyl)-phthalid, 3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-(1,2-dimethylindol-3-yl)-phthalid, 3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-(2-methyl-indol-3-yl)-phthalid, 3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-(2-phenylindol-3-yl)-phthalid, 3,3-Bis-(1,2-dimethylindol-3-yl)-5-dimethylaminophthalid, 3,3-Bis-(1,2-dimethylindol-3-yl)-6-dimethylaminophthalid, 3,3-Bis-(9-ethylcarbazol-3-yl)-6-dimethylaminophthalid, 3,3 Bis-(2-phenylindol-3-yl)-6-dimethylaminophthalid, 3-p-Dimethylaminophenyl-3-(1-methylpyrrol-3-yl)-6-dimethylaminophthalid und N-Butyl-3-[bis-{4-(N-methylanilino)-phenyl}-methyl]-carbazol;

20 Diphenylmethan-Farbstoffe, z.B. 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylbenzylether, N-Halogenphenyl-leukoauramin und N-2,4,5-Trichlorphenyl-leukoauramin;

25 Lactam-Farbstoffe, z.B. Rhodamin-B-anilino-lactam, Rhodamin-(p-nitroanilino)-lactam und Rhodamin-(o-chlor-anilino)-lactam;

30 Fluoran-Farbstoffe, z.B. 3-Dimethylamino-7-methoxyfluoran, 3-Diethylamino-6-methoxyfluoran, 3-Diethylamino-7-methoxyfluoran, 3-Diethylamino-7-chlorfluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-chlorfluoran, 3-Diethylamino-6,7-dimethylfluoran, 3-Diethylamino-7-(N-acetyl-N-methylamino)-fluoran, 3-Diethylamino-7-methylaminofluoran, 3,7-Diethylaminofluoran, 3-Diethylamino-7-dibenzylaminofluoran, 3-Diethylamino-7-(N-methyl-N-benzylamino)-fluoran, 3-Diethyl-amino-7-(N-chlorethyl-N-methylamino)-fluoran, 3-Diethylamino-7-diethylaminofluoran, 3-(N-Ethyl-p-toluidino)-7-(N-methylanilino)-fluoran, 3-(N-Ethyl-p-toluidino)-7-methylfluoran, 3-Diethyl-

- 8 -
9

5 aminobenz(C)fluoran, 2-Mesidino-8-diethylaminobenz(C)
fluoran, 3-Diethylamino-5-methyl-7-dibenzylaminofluoran,
3-Chlor-6-cyclohexylaminofluoran, 3-Diethylamino-7-cyclohe-
xylaminofluoran, 3-Diethylamino-7-(N-cyclohexyl-N-benzyl-
amino)-fluoran, 3-(N-Ethyl-p-toluidino)-6-methyl-7-anilino-
10 fluoran, 3-(N-Ethyl-p-toluidino)-6-methyl-7-p-toluidino-
fluoran und 3-(N-Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-
anilinofluoran;

15 Thiazin-Farbstoffe, z.B. Benzoyl-leukomethylenblau und
p-Nitrobenzoyl-leukomethylenblau;

20 Spiro-Farbstoffe, z.B. 3-Methyl-spiro-dinaphthopyran,
3-Ethyl-spiro-dinaphthopyran, 3-Phenyl-spiro-dinaphthopyran,
3-Benzyl-spiro-dinaphthopyran, 3-Methyl-naphtho-(6'-
methoxybenzo)-spiropyran und 3-Propyl-spiro-dibenzopyran.

25 Erfnungsgemäß wird der Farbbildner in verschiedenen nicht-
flüchtigen organischen Lösungsmitteln, die nicht besonders
beschränkt sind, gelöst oder dispergiert. Mindestens eines
der organischen Lösungsmittel, die gewöhnlich für Mikro-
kapseln von druckempfindlichen Durchschreibepapieren ver-
wendet werden, ist geeignet. Beispiele für derartige Lö-
sungsmittel sind Petroleum, Kerosin, Xylol, Toluol, und
ähnliche Mineralöle sowie hydriertes Terphenyl, Alkyl-
30 naphthaline, alkylierte Diphenylalkane, alkylierte Tri-
phenylethane, alkyliertes Diphenyl und ähnliche aromatische
Kohlenwasserstoffe. Aliphatische Kohlenwasserstoffe, Alko-
hole, Ketone und Ester sind ebenfalls im Gemisch mit der-
artigen Lösungsmitteln verwendbar.

35 Der Öllösung, in der der Farbbildner gelöst oder disper-
giert ist, können gegebenenfalls Hilfsstoffe, z.B. UV-Ab-

- 8 -
10

5 sorbentien, zugesetzt werden. Die den Farbbildner enthaltende Öllösung kann nach verschiedenen, nachstehend beschriebenen Verfahren mikroverkapselt werden, um eine den Farbbildner enthaltende Mikrokapseldispersion herzustellen. Zu diesem Zweck können verschiedene Verfahren angewandt

10 werden, die zur Herstellung druckempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien geeignet sind, z.B. komplexe Coazervierungsverfahren, einfache Coazervierungsverfahren, in-situ-Polymerisationsverfahren und Grenzflächenpolymerisationsverfahren.

15 Zu den Coazervierungsverfahren zählen jene, bei denen zwei Komponenten verwendet werden, z.B. Gelatine und Gummiarabicum oder Gelatine und Carboxymethylcellulose, jene unter Verwendung von drei Komponenten, z.B. Gelatine,

20 Carboxymethylcellulose und Methylvinylether-Maleinsäure-anhydrid-Copolymer, sowie Mikroverkapselungsverfahren, bei denen ein Polyvinylalkohol mit Flockungspunkt verwendet wird, und ähnliche einfache Coazervierungsverfahren.

25 Für in-situ-Polymerisationsverfahren werden z.B. Harnstoff-Formaldehydharze oder Melamin-Formaldehydharze verwendet. Für Grenzflächenpolymerisationsverfahren eignen sich z.B. Säurechloride und Amine, Isocyanate und Wasser, Isocyanate und Polyamide, Isocyanate und Polyole, Isothiocyanate und Wasser, Isothiocyanate und Polyamine sowie Isothiocyanate und Polyole.

30 Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind Triphenyldimethylentriisocyanat, Tetraphenyltrimethylentetraisocyanat, Pentaphenyltetramethylenpentaisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat und ähnliche aromatische Polyisocyanate, Trimethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylen-

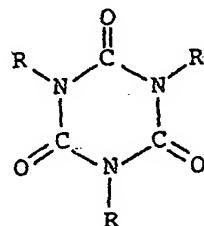
20.11.03

3243870

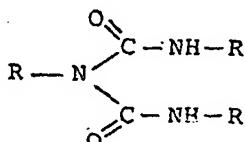
- 10 -
11

5 1,2-diisocyanat, Butylen-1,2-diisocyanat, Ethylendiisocyanat, Polyisocyanatprepolymere, die Additionsprodukte dieser Isocyanate mit Polyhydroxyverbindungen, Polyaminen, Polycarbonsäuren, Polythiolen oder Epoxidverbindungen darstellen, sowie Trimere von aliphatischen Polyisocyanaten,
 10 wie Ethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Lysindiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat, wobei die Trimeren die Strukturformel

15



oder



20

haben,

in der R eine aliphatische Gruppe mit mindestens einer Isocyanatgruppe ist. Aliphatische Polyisocyanate, wie
 25 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat, sind ebenfalls verwendbar.

Geeignete Polyamine sind beliebige mit mindestens zwei -NH- oder NH₂-Gruppen im Molekül, die in hydrophilen
 30 Flüssigkeiten, die die kontinuierliche Phase bilden, löslich oder dispergierbar sind. Beispiele für verwendbare Polyamine sind aliphatische Polyamine, wie Diethyltriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin und Hexamethylenediamin, Addukte von aliphatischen Polyaminen mit Epoxidverbindungen, alicyclische Polyamine, wie Piperazin, und heterocyclische Diamine, wie 3,9-Bis-amino-propyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]-undecan.

26.11.80

3243870

- XI -
12

5 Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Farbacceptoren sind anorganische Farbacceptoren, wie saurer Ton, aktivierter Ton, Bentonit, Attapulgit und Silicagel, sowie organische Farbacceptoren, z.B. mehrwertige Metallsalze von aromatischen Carbonsäuren und Phenolpolymere. Diese Farbacceptoren werden im allgemeinen in Wasser dispergiert und gegebenenfalls mit einer Kugelmühle, Sandmühle oder dergl. pulverisiert, um Farbacceptordispersionen herzustellen.

Die Beschichtungsmasse für das erfindungsgemäße einschichtige druckempfindliche Aufzeichnungsmaterial vom "self-contained"-Typ wird gewöhnlich dadurch hergestellt, daß man die Dispersion der den Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln, die Farbacceptordispersion, das Zellstoffpulver mit der geforderten Faserlänge, Klebstoffe und Hilfsmittel miteinander vermischt.

Geeignete Klebstoffe bzw. Bindemittel sind Stärken, Carboxymethylcellulose und ähnliche wasserlösliche natürliche hochmolekulare Verbindungen, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure und ähnliche wasserlösliche synthetische hochmolekulare Verbindungen, Styrol-Butadien-Copolymerlatices, Acrylesterlatices, Vinylacetatlatices und ähnliche Latices.

Beispiele für verwendbare Hilfsmittel sind Weißpigmente, z.B. Oxide, Hydroxide, Carbonate, Silikate, Sulfate, und Halogenide von Aluminium, Zink, Magnesium, Calcium oder Titan und ähnliche Metallverbindungen, Kaolin, Talcum, Tonerde und ähnliche Tonminerale, Tenside, Farbstoffe, Fluoreszenzfarbstoffe und UV-Absorbentien.

35 Die Beschichtungsmasse kann auf den Schichtträger auf beliebige Weise aufgebracht werden, z.B. mit Luftbürste,

13

5 Walze, Rasterwalze, Rakel oder nach verschiedenen Druckverfahren.

Beispiele für bevorzugte Schichtträger sind Papiere, synthetische Papiere und Kunstharzfolien.

10 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.
Alle Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

B e i s p i e l 1

15 1) Herstellung einer Dispersion von Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln

Drei Teile Kristallviolettlacon werden in 100 Teilen Diisopropylnaphthalin gelöst. Ferner werden in der Öllösung 20 4 Teile eines aromatischen Polyisocyanats, nämlich Poly-methylenpolyphenylisocyanat ("Millionate MR500" von der Nihon Polyurethan Co., Ltd.) und 8 Teile eines Trimmers eines aliphatischen Polyisocyanats, nämlich Hexamethylene-25 diisocyanat mit einer Biuretbindung ("CORONATE N" von der Nihon Polyurethane Co., Ltd.) gelöst. Die erhaltene Öllösung wird mit 200 Teilen einer 4prozentigen wäßrigen Lösung von Polyvinylbenzolsulfonsäure, die teilweise in das Natriumsalz überführt ist ("VERSA-TL500" von der National 30 Starch & Chemical Corp.) unter Verwendung eines Homomischers emulgiert, um eine Dispersion von Teilchen mit einer mittleren Größe von 9 µm zu erhalten. Zu der Dispersion werden 1 Teil Diethylentriamin und 0,2 Teile Hexamethylendiamin gegeben. Das Gemisch wird 15 Minuten bei Raumtemperatur 35 gerührt, dann 4 Stunden bei 80°C umgesetzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, um eine Dispersion

- 13 -
14

5 von Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln herzustellen.

2) Herstellung einer Farbacceptordispersion

100 Teile aktivierte Tonerde und 4 Teile Natriumhydroxid
10 werden gründlich in 400 Teilen Wasser dispergiert. Zu der
Dispersion werden 20 Teile Styrol-Butadien-Copolymerlatex
(50 % Feststoffe) gegeben, um eine Farbacceptordispersion
zu erhalten.

15 3) Herstellung eines einschichtigen druckempfindlichen
Aufzeichnungsmaterials vom "Self-contained"-Typ

50 Teile der Mikrokapseldispersion und 100 Teile der Farb-
acceptordispersion, jeweils berechnet als Feststoffe, sowie
20 50 Teile eines Zellstoffpulvers mit einem Gewichtsmittel
der Faserlänge von 56 µm werden zu einer gleichförmigen Be-
schichtungsmasse vermischt. Die Zusammensetzung ist selbst
bei einer Konzentration von 35 % leicht fließfähig und hin-
sichtlich der Flüssigkeitseigenschaften bestehen keine
25 Probleme. Die Masse wird in Form einer einzigen Schicht mit
einer Luftbürste in einer Menge von 10 g/m² auf einen
Schichtträger aufgebracht, um das Aufzeichnungsmaterial her-
zustellen.

30 B e i s p i e l 2

1) Herstellung einer Dispersion von Farbbildner enthaltenden
Mikrokapseln

35 100 Teile einer 3% wäbrigen Lösung eines Ethylen-Maleinsäu-
reanhydrid-Copolymers, 10 Teile Harnstoff und 1 Teil

- 14 -

15

5 Resorcin werden in 200 Teilen Wasser gelöst, worauf man
den pH der Lösung mit 20 % Natronlauge auf einen Wert von
3,3 einstellt. Eine Lösung von 3 Teilen Kristallviolett-
lacton in 100 Teilen Diisopropynaphthalin wird zu der
Lösung gegeben, worauf man das Gemisch mit einem Homomi-
10 scher emulgiert, um eine Dispersion von Teilchen mit einer
mittleren Größe von 4,6 μm herzustellen. 25 Teile einer
37 % wäßrigen Formaldehydlösung werden zu der Dispersion
gegeben, worauf man das Gemisch unter Rühren auf 55°C er-
hitzt, 2 Stunden bei dieser Temperatur hält und hierauf ab-
15 kühlte, um eine Kapseldispersion zu erhalten.

2) Herstellung einer Farbacceptordispersion

60 Teile eines Styrolpolymers mit einem Schmelzpunkt von
20 121°C werden bei 180°C geschmolzen, worauf man 100 Teile
des Zinksalzes von 3,5-Di-(α -methylbenzyl)-salicylsäure zu-
mischt und in der Schmelze löst. Die erhaltene Schmelze wird
durch Abkühlen verfestigt und die feste Masse wird zu
großen Farbacceptorpartikeln zerstoßen. Der Farbacceptor
25 wird in 500 Teilen Wasser dispergiert, die 1 Teil
Natriumbutynaphthalinsulfonat ("PELEX NBL" der Kao Atlas
Co., Ltd.) und 25 Teile einer 10 % wäßrigen Lösung von
Polyvinylalkohol ("PVA-117" der Kuraray Co., Ltd.) enthal-
ten. Die Dispersion wird mit einer kontinuierlichen Sand-
30 mühle gemahlen, um feine Teilchen des Farbacceptors mit
einer mittleren Größe von 3,4 μm zu erhalten.

Zu der Dispersion werden 40 Teile feinteiliges Zinksilikat,
100 Teile Kaolin, 200 Teile einer 10 % wäßrigen Lösung von
35 oxidierter Stärke und 200 Teile Wasser gegeben. Nach gründ-
lichem Rühren des Gemisches werden 50 Teile eines Styrol-

- 15 -
16

5 Butadien-Copolymerlatex (50 % Feststoffe) unter Rühren zuge-
mischt, um eine Farbacceptordispersion zu erhalten.

3) Herstellung eines einschichtigen druckempfindlichen Auf-
zeichnungsmaterials vom "self-contained"-Typ

10 100 Teile der Mikrokapseldispersion und 100 Teile der Farb-
acceptordispersion, jeweils berechnet als Feststoffe, sowie
80 Teile eines Zellstoffpulvers mit einem Gewichtsmittel
der Faserlänge von 72 μm werden zu einer gleichförmigen Be-
15 schichtungsmasse vermischt. Die Mischung ist selbst bei
einer Konzentration von 35 % leicht fließfähig und zeigt
hinsichtlich ihrer Flüssigkeitseigenschaften keine Probleme.
Unter Verwendung dieser Mischung wird gemäß Beispiel 1 ein
Aufzeichnungsmaterial hergestellt.

20 B e i s p i e l 3

1) Herstellung einer Dispersion von Farbbildner enthaltenden
Mikrokapseln

25 3 Teile Kristallviolettlacton werden in 100 Teilen Diiso-
propylnaphthalin gelöst und die Lösung wird in 400 Teilen
einer 5 % wäßrigen Lösung von Säure-behandelter Gelatine
bei 55°C emulgiert. Zu der Emulsion gibt man 400 Teile einer
30 5 % wäßrigen Lösung von Gummi arabicum, stellt durch Zu-
tropfen einer 5 % wäßrigen Lösung von Essigsäure unter
Einhalten einer Temperatur von 55°C einen pH von 4,0 ein
und kühlt das Gemisch unter weiterem Rühren auf 10°C ab.
Anschließend gibt man 20 Teile einer 10 % wäßrigen
35 Formaldehydlösung zu, stellt mit 10 % wäßriger Natronlauge
einen pH von 10,0 ein, und röhrt dann 10 Stunden, um eine
Kapseldispersion zu erhalten.

- 16 -
17

5 2) Herstellung einer Farbacceptordispersion

Die Farbacceptordispersion wird gemäß Beispiel 2 hergestellt.

10 3) Herstellung eines einschichtigen, druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterials vom "self-contained"-Typ

15 100 Teile der Kapseldispersion und 150 Teile der Farbacceptordispersion, jeweils berechnet als Feststoffe, sowie 100 Teile eines Zellstoffpulvers mit einem Gewichtsmittel der Faserlänge von 35 µm werden zu einer gleichförmigen Beschichtungsmasse vermischt. Die Mischung ist selbst bei einer Konzentration von 35 % leicht fließfähig und zeigt keine Probleme hinsichtlich der Flüssigkeitseigenschaften. Unter Verwendung der Mischung wird gemäß Beispiel 1 ein 20 Aufzeichnungsmaterial hergestellt.

B e i s p i e l 4

1) Herstellung einer Dispersion von Farbbildner enthaltenden 25 Mikrokapseln

3 Teile Kristallviolettlacton werden in 100 Teilen Diisopropylnaphthalin gelöst. In der Ölösung werden 4 Teile Polymethylenpolyphenylisocyanat ("MILLIONATE MR500") und 30 100 Teile eines Trimmers von Hexamethylendiisocyanat mit einem Isocyanuratring ("CORONATE EH" von der Nihon Polyurethane Co., Ltd.) gelöst.

35 Die erhaltene Lösung wird zu 300 Teilen einer 5 % wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol ("PVA-117") gegeben, worauf man das Gemisch mit einem Homomischer emulgiert, um eine Dispersion von Teilchen mit einer mittleren Größe von 11 µm zu

5 erhalten. Die Dispersion wird mit 2 Teilen eines polyfunk-
tionellen Additionsprodukts von 2,2-Bis-(4'-hydroxyphenyl)-
propan, Epichlorhydrin und einem Alkylamin versetzt. Das
Gemisch wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann
10 4 Stunden bei 90°C umgesetzt und anschließend auf Raumtem-
peratur abgekühlt, um eine Dispersion von Farbbildner ent-
haltenden Mikrokapseln zu erhalten.

2) Herstellung einer Farbacceptordispersion

15 Die Farbacceptordispersion wird gemäß Beispiel 1 herge-
stellt.

3) Herstellung eines einschichtigen druckempfindlichen
Aufzeichnungsmaterials von "self-contained"-Typ

20 100 Teile der Kapseldispersion und 100 Teile der Farb-
acceptordispersion, jeweils berechnet als Feststoffe, so-
wie 100 Teile eines Zellstoffpulvers mit einem Gewichtsmitt-
tel der Faserlänge von 49 µm werden zu einer gleichförmig-
25 gen Beschichtungsmasse vermischt. Die Mischung ist selbst
bei einer Konzentration von 35 % leicht fließfähig und
zeigt keine Probleme hinsichtlich ihrer Flüssigkeitseigen-
schaften. Unter Verwendung der Mischung wird gemäß Bei-
spiel 1 ein Aufzeichnungsmaterial hergestellt.

30 Beispiel 5

1) Herstellung einer Dispersion von Farbbildner enthalten-
den Mikrokapseln

35 3 Teile Kristallviolettlacton werden in 100 Teilen Di-
isopropylnaphthalin gelöst. In der Öllösung löst man

- 18 -
19

5 3 Teile Polymethylenpolyphenylisocyanat ("MILLIONATE
MR500" und 5 Teile eines Trimmers von Hexamethylendiiso-
cyanat mit einer Biuretbindung ("CORONATE N"). Die er-
haltene Ölösung wird mit 150 Teilen einer wässrigen Lö-
sung emulgiert, die 2 Teile eines Homopolymers von
10 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (MG = 2 000 000)
und 2 Teile Polyvinylpyrrolidon ("LUVISKOL K-30" von der
BASF) enthält, worauf man die wässrige Lösung mit Natrium-
hydroxid unter Verwendung eines Homomischers auf einen
15 pH von 7,0 einstellt, um eine Dispersion von Teilchen mit
einer mittleren Größe von 10 µm zu erhalten. Die Disper-
sion wird 5 Stunden unter Rühren auf 90°C erhitzt und
hierauf auf Raumtemperatur abgekühlt, um eine Dispersion
von Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln zu erhalten.

20 2) Herstellung einer Farbacceptordispersion

Die Farbacceptordispersion wird gemäß Beispiel 1 herge-
stellt.

25 3) Herstellung eines einschichtigen druckempfindlichen
Aufzeichnungsmaterials vom "self-contained"-Typ

100 Teile der Kapseldispersion und 200 Teile der Farbaccep-
tordispersion, jeweils berechnet als Feststoffe, sowie
30 150 Teile eines Zellstoffpulvers mit einem Gewichtsmittel
der Faserlänge von 35 µm werden zu einer gleichförmigen
Beschichtungsmasse vermischt. Die Mischung ist selbst bei
einer Konzentration von 35 % leicht fließfähig und zeigt
keine Probleme hinsichtlich der Flüssigkeitseigenschaften.
35 Unter Verwendung der Mischung wird gemäß Beispiel 1 ein
Aufzeichnungsmaterial hergestellt.

20

5

B e i s p i e l 6

- 1) Herstellung einer Dispersion von Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln
- 10 3 Teile Kristallviolettlacton werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 90 Teilen Diisopropylnaphthalin und 10 Teilen Dimethylphthalat gelöst. In der Ölösung löst man 25 Teile eines Addukts von Toluylendiisocyanat und Trimethylolpropan ("CORONATE L" von der Nihon Polyurethane Co., Ltd.)
- 15 Die erhaltene Lösung wird zu 200 Teilen einer 5 % wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol ("PVA-117") gegeben, worauf man das Gemisch mit einem Homomischer emulgiert, um eine Dispersion von Teilchen mit einer mittleren Größe von 10 µm zu erhalten. Die Dispersion wird 4 Stunden unter Röhren auf 80°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, um eine Dispersion von Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln zu erhalten.
- 20 2) Herstellung einer Farbacceptordispersion
- 25 100 Teile aktivierte Tonerde, 4 Teile Natriumhydroxid und 20 Teile 2,2-Bis-(4'-hydroxyphenyl)-propan werden gründlich in 400 Teilen Wasser dispergiert. Zu der Dispersion werden 20 Teile eines Styrol-Butadien-Copolymer-latex (50 % Feststoffe) gegeben, um eine Farbacceptordispersion zu erhalten.
- 30 3) Herstellung eines einschichtigen druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterials vom "self-contained"-Typ
- 35 100 Teile der Mikrokapseldispersion und 100 Teile der Farbacceptordispersion, jeweils berechnet als Feststoffe,

5 sowie 50 Teile eines Zellstoffpulvers mit einem Gewichtsmittel der Faserlänge von 72 µm werden zu einer gleichförmigen Beschichtungsmasse vermischt. Die Mischung ist selbst bei einer Konzentration von 35 % leicht fließfähig und zeigt keine Probleme hinsichtlich der Flüssigkeiteigenschaften. Unter Verwendung der Mischung wird gemäß
10 Beispiel 1 ein Aufzeichnungsmaterial hergestellt.

Vergleichsbeispiel 1

15 Ein Aufzeichnungsmaterial wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch verwendet man kein Zellstoffpulver.

Vergleichsbeispiel 2

20 Ein Aufzeichnungsmaterial wird gemäß Beispiel 2 hergestellt, jedoch ersetzt man das Zellstoffpulver von Beispiel 2 durch Stärketeilchen.

Vergleichsbeispiel 3

25 Ein Aufzeichnungsmaterial wird gemäß Beispiel 3 hergestellt, jedoch verwendet man anstelle des in Beispiel 3 verwendeten Zellstoffpulvers ein Zellstoffpulver mit einem Gewichtsmittel der Faserlänge von 85 µm.

30

Vergleichsbeispiel 4

Ein Aufzeichnungsmaterial wird gemäß Beispiel 4 hergestellt, jedoch verwendet man anstelle des in Beispiel 4 verwendeten Zellstoffpulvers ein Zellstoffpulver mit
35 einem Gewichtsmittel der Faserlänge von 92 µm.

- 21 -
22

5

Vergleichsbeispiel 5

Ein Aufzeichnungsmaterial wird gemäß Beispiel 4 hergestellt, jedoch verwendet man das Zellstoffpulver in einer Menge von 220 Teilen. Bei einer Konzentration von 35 % ist die Mischung sehr schlecht fließfähig und lässt sich nicht gleichmäßig auf einen Schichtträger aufbringen.

10

Vergleichsbeispiel 6

15 Ein Aufzeichnungsmaterial wird gemäß Beispiel 2 hergestellt, jedoch verwendet man das Zellstoffpulver in einer Menge von 30 Teilen.

20 Die 12 hergestellten Aufzeichnungsmaterialien werden auf ihre Qualität untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle I genannt.

25

30

35

- 22 -
Q3

5

Tabelle I

		Aufzeichnungs-dichte	Druck-verschmie- rung	Reibungs-verschmie- rung	Farbüber-tragbar- keit
Beispiel					
10	1	0,71	0,12	A	O
	2	0,72	0,10	A	O
	3	0,69	0,10	A	O
	4	0,70	0,11	A	O
	5	0,65	0,09	A	O
15	6	0,74	0,13	A	O
Vergleich					
	1	0,91	0,20	B	O
	2	0,43	0,09	A	O
	3	0,65	0,10	A	X
20	4	0,58	0,09	A	X
	5	lässt sich nicht gleichmäßig auftragen			
	6	0,82	0,16	B	O

25

Anmerkung:

25

Aufzeichnungsdichte:

30

Das Blatt wird mit einer quadratischen flachen 2 mm-Type unter hohem Druck unter Verwendung einer Schreibmaschine (HERMES-700EL) beschriftet. Die Farbdichte wird 3 Stunden nach dem Beschriften mit einem Macbeth-Densitometer (Modell RD-100R) unter Verwendung eines Rotfilters gemessen. Je größer der Wert ist, desto besser ist die Aufzeichnungsfähigkeit.

35

- 23 -

24

5 Druckverschmierung

Die bei Beaufschlagung mit einem Druck von 60 kg/cm^2 auf dem Blatt erzeugte Dichte der Farbverschmierung wird wie oben gemessen. Je größer der Wert ist, desto eher neigt das Blatt zur Druckverschmierung.

10 Reibungsverschmierung

15 Ein Blatt holzfreies Papier wird auf die beschichtete Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials aufgelegt und die Blätter werden fünfmal unter einer Belastung von 300 g/cm^2 gerieben. Die auf dem Aufzeichnungsblatt erzeugte Farbverschmierung wird visuell untersucht.

20 A : Leichte Verschmierung

B : deutliche Verschmierung, für die Praxis ungeeignet.

25 Farübertragbarkeit

25 Die belichtete Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials wird mit einer RI-Drucktestmaschine ("RI TESTER" von der Akira Industry Co., Ltd.) bedruckt. Der auf der beschichteten Oberfläche erzeugte Druck wird visuell untersucht, um die Farübertragbarkeit zu bestimmen.

30 O : gut

X : schlecht, für das Bedrucken ungeeignet.

35 Aus Tabelle I ist ersichtlich, daß die erfundungsgemäßen einschichtigen druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien vom "self-contained"-Typ gut ausgewogene, verbesserte Eigenschaften hinsichtlich der Farbbildungsfähigkeit, der Verhinderung der Farbverschmierung und der Bedruckbarkeit aufweisen.